

549, 466

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. Juli 2004 (15.07.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/059036 A2(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C23C 22/68(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT; 67056 LUDWIGSHAFEN (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/014582

(22) Internationales Anmeldedatum:
19. Dezember 2003 (19.12.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 61 559.4 23. Dezember 2002 (23.12.2002) DE
103 18 981.5 25. April 2003 (25.04.2003) DE(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): NÖRENBERG,
Ralf [DE/DE]; Turnierstr. 45, 55218 Ingelheim (DE).
WULFF, Christian [DE/DE]; Alfred-Delp-Strasse 7,
68163 Mannheim (DE). FERNANDEZ GONZALEZ,
Monica [ES/DE]; Steubenstr.14, 69121 Heidelberg (DE).
WITTELER, Helmut [DE/DE]; Im Höhnhausen 16,
67157 Wachenheim (DE).(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO Patent (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-
öffentlichen nach Erhalt des BerichtsZur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: HYDROPHOBIC-HYDROPHILIC COMPOUNDS FOR TREATING METALLIC SURFACES

(54) Bezeichnung: HYDROPHOB-HYDROPHILE VERBINDUNGEN ZUM BEHANDELN VON METALLISCHEN OBER-
FLÄCHEN(57) Abstract: The invention relates to compounds of general formula X-Y-L-(W-Z)_n, in which a hydrophobic molecular part and a hydrophilic molecular part are coupled to one another, and in which: X represents a terminal group that can create strong chemical and/or physical interactions with metal surfaces; Y represents an aliphatic hydrocarbon group; L represents a coupling group; W represents a hydrophilic group, and; Z represents another terminal group. The invention also relates to preparations containing these compounds, and to the use of these compounds for treating metal surfaces.(57) Zusammenfassung: Verbindungen der allgemeinen Formel X-Y-L-(W-Z)_n, bei denen eine hydrophober und ein hydrophiler Molekülteil miteinander verknüpft sind, und es sich bei X um eine Endgruppe, die starke chemische und/oder physikalische Wechselwirkungen zu Metalloberflächen ausbilden kann, bei Y um eine aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe, bei L um eine verknüpfende Gruppe, bei W um eine hydrophile Gruppe und bei Z um eine weitere Endgruppe handelt. Zubereitungen, die diese Verbindungen enthalten und die Verwendung der Verbindungen zum Behandeln von Metalloberflächen.

WO 2004/059036 A2

Hydrophob-hydrophile Verbindungen zum Behandeln von metallischen Oberflächen

Die vorliegende Erfindung betrifft Verbindungen der allgemeinen Formel $X-Y-L-(W-Z)_n$, bei denen ein hydrophober und ein hydrophiler Molekülteil miteinander verknüpft sind, und es sich bei X um eine Endgruppe, die starke chemische und/oder physikalische Wechselwirkungen zu Metalloberflächen ausbilden kann, bei Y um eine aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe, bei L um eine verknüpfende Gruppe, bei W um eine hydrophile Gruppe und bei Z um eine weitere Endgruppe handelt. Die Erfindung betrifft weiterhin Zubereitungen, die diese Verbindungen enthalten, sowie die Verwendung der Verbindungen zum Behandeln von Metalloberflächen.

Die Behandlung metallischer Oberflächen mit geeigneten Mitteln für verschiedenste Anwendungszwecke besitzt große wirtschaftliche Bedeutung. Typische Anwendungsbeispiele umfassen Behandlungen zur Verhinderung von Korrosion, zur Hydrophilierung oder Hydrophobierung von Oberflächen oder zur Verbesserung der Haftung mit weiteren Schichten wie beispielsweise Lackschichten.

Zur Verlangsamung oder Verhinderung der Korrosion werden Schutzfilme und/oder Korrosionsinhibitoren eingesetzt. Während ein Schutzfilm permanent auf das Metall aufgebracht wird, wird ein Korrosionsinhibitor üblicherweise Stoffen, wie beispielsweise flüssigen Mischungen zugesetzt, die bei Kontakt mit dem Metall Korrosion verursachen oder beschleunigen würden. Technisch gut geeignete Systeme müssen neben der korrosionsinhibierenden Wirkung einer Reihe von weiteren Anforderungen genügen. Sie sollten beispielsweise gleichmäßig auf eine Metalloberfläche aufzubringen sein und eine gute Barrierewirkung gegenüber korrosionsstimulierenden Gasen und Flüssigkeiten haben. Des Weiteren sollen die Komponenten der Schutzfilme bzw. die Korrosionsinhibitoren leicht, in genügender Menge zugänglich und außerdem möglichst preiswert sein.

Korrosionsinhibierend wirkende Verbindungen müssen aber noch eine Reihe weiterer Anforderungen erfüllen. Zur Verhinderung von Korrosion aufgetragene Schutzfilme bilden häufig nur eine Schicht in einem Schichtenverbund. Ein einfaches Beispiel bildet eine metallische Oberfläche, die zum Korrosionsschutz zunächst mit einem dazu geeigneten Mittel beschichtet wird, und auf diese Schicht anschließend eine weitere Beschichtung wie beispielsweise ein Lack aufgebracht wird. Zu diesem Zwecke eingesetzte Verbindungen müssen einerseits eine gute korrosionsschützende Wirkung aufweisen. Sie müssen aber weiterhin eine sehr gute Haftung sowohl bezüglich der metallischen Oberfläche wie bezüglich der zusätzlichen Schicht aufweisen, um dem Verbund eine ausreichende Festigkeit zu verleihen.

Moderne Automobil-Karosserien oder auch Materialien für Haushaltsgeräte mit einer hohen Beständigkeit gegen Durchrosten werden üblicherweise in vielstufigen Prozessen hergestellt und weisen viele verschiedene Schichten auf. Sie bestehen typischerweise aus einem Stahlblech welches zunächst elektrochemisch oder feuerverzinkt wird. Das verzinkte Blech wird zur Verbesserung des Korrosionsschutzes und zur Verbesserung der Haftung weiterer Schichten üblicherweise phosphatiert. Danach wird üblicherweise mit Cr(VI)-Lösungen oder anderen Lö-

sungen nachbehandelt. Schließlich wird eine Grundierschicht aus organischen Materialien aufgebracht. Das so behandelte Blech wird anschließend mit einer oder –üblicher- mehreren verschiedenen Lackschichten beschichtet. Es wäre überaus wünschenswert, diesen komplizierten Schichtaufbau durch einen einfacheren Schichtaufbau mit weniger Schichten, aber zumindest
5 gleich guter oder bevorzugt besserer Korrosionsschutzwirkung zu ersetzen. Es wäre insbesondere wünschenswert, die Phosphatierung und die Nachbehandlung vermeiden zu können und statt dessen eine einzige Grundierschicht zu verwenden, die Funktionen dieser Schichten mit übernimmt.

Von WO 98/29580 ist vorgeschlagen worden, zur Behandlung von metallischen Oberflächen
10 wässrige Lösungen von Verbindungen des Typs XYZ einzusetzen, wobei es sich bei Y um eine geradkettige, hydrophobe Gruppen, bei X um saure Gruppen wie Carboxylat oder Phosphat und bei Z um verschiedene saure, basische und/oder reaktive Gruppen handelt. X dient zur Anbindung an die metallische Oberfläche und Z zur Anbindung an das Lacksystem. Jedoch ist die Überlackierbarkeit von mit diesen Verbindungen beschichteten metallischen Oberflächen
15 insbesondere bei Verwendung von Wasserbasislacken nicht immer gut. Weiterhin sollte zur optimalen Anbindung an das Lacksystem die Gruppe Z individuell an das jeweilige Lacksystem angepasst werden können. Jedoch lassen sich manche Kombinationen von X und Z chemisch nur ausgesprochen schwierig synthetisieren.

EP-A 441 765 und JP-A 06-136014 offenbaren lineare Verbindungen, bei denen ein hydrophober und ein hydrophiler Molekülteil unmittelbar miteinander verknüpft sind. Sie weisen am hydrophoben Ende eine COOH-Gruppe und am hydrophilen Ende eine R-O-Gruppe auf. Anwendungen dieser Verbindungen im Korrosionsschutz sowie andere Endgruppen sind nicht offenbart.

WO 99/52574 offenbart Biopolymere abweisende Beschichtungen, beispielsweise zur Beschichtung von Reaktionsgefäßen. Zur Beschichtung werden Verbindungen eingesetzt, bei denen ein hydrophober Molekülteil, beispielsweise ein Kohlenwasserstoffrest und ein hydrophiler Molekülteil, beispielsweise ein Polyoxyalkylenrest, direkt miteinander verknüpft sind. Der hydrophobe Rest weist eine Endgruppe wie beispielsweise –COOH, –PO(OH)₂ oder –SiCl₃ auf, während es sich bei der Endgruppe am hydrophilen Rest beispielsweise um eine kleine Alkylgruppe oder um –OH handelt. Die Anwendung der Verbindungen zum Korrosionsschutz ist
30 nicht erwähnt.

JP-A 60-226 117 offenbart Monoester aus aliphatischen Dicarbonsäuren mit Polyglykolen sowie ihre Verwendung zum Herstellen von Elektrolytlösungen für Kondensatoren.

Aufgabe der Erfindung war es, verbesserte Verbindungen zur Behandlung von Metalloberflächen, insbesondere zum Korrosionsschutz, bereitzustellen, die neben einer sehr guten Korrosionsschutzwirkung eine verbesserte Überlackierbarkeit insbesondere mit Wasserbasislacken aufweisen. Die Verbindungen sollten weiterhin insbesondere für den Einsatz in Verbundsystemen

men geeignet sein und gute Haftung zwischen verschiedenen Schichten vermitteln können. Sie sollten weiterhin auf möglichst einfache Art und Weise an verschiedene Anwendungszwecke angepasst werden können.

Dementsprechend wurden Verbindungen der allgemeinen Formel $X-Y-L-(W-Z)_n$ gefunden, wo-

5 bei n für 1, 2 oder 3 steht und X, Y, L, W und Z die folgende Bedeutung haben:

X : eine Endgruppe, die starke chemische und/oder physikalische Wechselwirkungen zu Metalloberflächen ausbilden kann, umfassend mindestens eine saure Gruppe X^1 oder Salze davon oder mindestens eine hydrolysierbare, Si-haltige Gruppe X^2 ,

10 Y : eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 5 bis 60 C-Atomen, welche im wesentlichen gleichartige, linear miteinander verknüpfte Einheiten umfasst,

L : eine verknüpfende Gruppe, wobei es sich bei $n=1$ um L^1 , bei $n=2$ um L^2 und bei $n=3$ um L^3 handelt, und L^1 , L^2 und L^3 die folgende Bedeutung haben:

15 L^1 : eine linear verknüpfende Gruppe, die eine hydrophobe Gruppe Y mit einer hydrophilen Gruppe W verbindet, ausgewählt aus der Gruppe von S , $-S-S-$, $-CO-O-$, $-O-CO-$, $-CO-NR^1-$, $-NR^1-CO-$, $-O-CO-NR^1-$, $-NR^1-CO-O-$, $-NR^1-CO-NR^1-$ oder $-NR^1-$,

L^2 : eine verzweigende Gruppe, die eine hydrophobe Gruppe Y mit zwei hydrophilen Gruppen W verbindet, ausgewählt aus der Gruppe von $-N<$, $-NR^1-CR^{1'}<$, $-CO-N<$, $-NR^1-CO-N<$, $-CO-NR^1-CR^{1'}<$,

20 L^3 : eine verzweigende Gruppe, die eine hydrophobe Gruppe Y mit drei hydrophilen Gruppen W verbindet, ausgewählt aus der Gruppe von $-NR^1-C\equiv$, $-NR^1-CH_2-C\equiv$, $-O-C\equiv$, $-O-CH_2-C\equiv$, $-CO-NR^1-CH_2-C\equiv$, $-CO-NR^1-C\equiv$, $-CO-NR^1-CH_2-C\equiv$, $-CO-O-C\equiv$ oder $-CO-O-CH_2-C\equiv$,

wobei R^1 und $R^{1'}$ unabhängig voneinander jeweils für H oder C_1 bis C_4 -Alkyl stehen,

25 W : eine hydrophile Gruppe, sowie

Z : eine Endgruppe, bei der es sich um eine reaktive Endgruppe Z^1 oder um eine nicht reaktive Endgruppe Z^2 handelt,

wobei für den Fall, dass es sich bei L^1 um $-CO-O-$ handelt, $-COOH$ als erste Endgruppe X ausgeschlossen ist.

Weiterhin wurden Zubereitungen zum Behandeln von Metalloberflächen gefunden, die mindestens eine derartige Verbindung enthalten, sowie die Verwendung derartiger Verbindungen zum Behandeln von metallischen Oberflächen, insbesondere zum Korrosionsschutz.

Zu der Erfindung ist im Einzelnen das Folgende auszuführen:

- 5 Bei den erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel $X-Y-L-(W-Z)_n$ verbindet die verknüpfende Gruppe L eine hydrophobe Gruppe Y mit n hydrophilen Gruppen W, wobei n 1, 2 oder 3 sein kann. Y ist mit der Endgruppe X verbunden und W mit der Endgruppe Z.

Bei der Gruppe X handelt es sich um eine Endgruppe, die starke chemische und/oder physikalische Wechselwirkungen zu Metalloberflächen ausbilden kann. Die Gruppe umfasst mindestens
10 eine saure Gruppe X^1 oder Salze davon oder mindestens eine hydrolysierbare, Si-haltige Gruppe X^2 .

Bei der sauren Gruppe X^1 handelt es sich bevorzugt um eine Gruppe ausgewählt aus der Gruppe von $-COOH$, $-SO_3H$, $-OSO_3H$, $-PO(OH)_2$, $-PO(OH)(OR^2)$, $-OPO(OH)_2$, $-OPO(OH)(OR^2)$ oder
15 $-CR^3(NH_2)(COOH)$. Besonders bevorzugt handelt es sich bei der sauren Gruppe X^1 um $-COOH$, $-PO(OH)_2$ oder $-OPO(OH)_2$. Ganz besonders bevorzugt sind $PO(OH)_2$ oder $-OPO(OH)_2$.

Bei dem Rest R^2 handelt es sich um eine beliebige Gruppe, die als Estergruppe in Phosphor- oder Phosphonsäureestern geeignet ist. Bevorzugt handelt es sich um eine unverzweigte oder verzweigte C_1 bis C_8 -Alkyl-Gruppe, die auch noch weitere Substituenten, insbesondere OH-
20 Gruppen, aufweisen kann. Beispiele geeigneter Reste R^2 umfassen Ethyl-, Butyl-, Hexyl-, Octyl-, 2-Ethylhexyl- oder 2-Hydroxyethylgruppen.

Bei R^3 handelt es sich bevorzugt um H oder C_1 bis C_6 -Alkyl, besonders bevorzugt um H oder eine Methylgruppe. Es kann sich weiterhin auch um die Reste handeln, die für natürlich vorkommende α -Aminosäuren typisch sind. Beispiele umfassen die für Lysin $(-(CH_2)_4-NH_2)$, Serin
($-CH_2-OH$), Cystein ($-CH_2-SH$) oder Tyrosin ($-CH_2-C_6H_4-OH$) charakteristischen Reste.

- 25 Die saure Gruppe X^1 kann als Säuregruppe vorliegen. Sie kann jedoch auch ganz oder teilweise neutralisiert sein und dementsprechend als Salz vorliegen. Als Gegenionen kommen insbesondere Alkalimetallionen, Erdalkalimetallionen, Ammonium- oder Tetraalkylammoniumionen in Frage, ohne dass die Erfindung darauf beschränkt sein soll.

Die Si-haltigen Gruppen X^2 weisen hydrolysierbare Bindungen auf, die mit OH-Gruppen an der
30 Oberfläche von Metallen reagieren können. Hierbei können die Gruppen X^2 zunächst mit Wasser ganz oder teilweise zu $-Si(OH)_3$ -Gruppen hydrolysieren, welche dann mit der Oberfläche reagieren. Die Reaktion mit der Oberfläche kann selbstverständlich auch ohne eine solche Zwischenstufe oder über andere Zwischenstufen ablaufen. Insbesondere handelt es sich bei der Silicium-haltigen Gruppe X^2 um eine $-SiR^4_3$ -Gruppe, die durch Wasser spaltbare $Si-R^4$ -
35 Bindungen aufweist. Bei R^4 kann es sich insbesondere um Halogen-Reste oder um Alkoxyreste

handeln. Bevorzugt handelt es sich bei R^4 um Cl oder einen $-OR^5$ -Rest, wobei es sich bei R^5 bevorzugt um einen unverzweigten oder verzweigten C_1 bis C_6 -Alkylrest handelt.

Bei der Endgruppe X handelt es sich bevorzugt nur um eine Gruppe X^1 oder um eine Gruppe X^2 , die jeweils direkt mit der aliphatischen Kohlenwasserstoffgruppe Y verbunden ist. Es kann sich jedoch auch um eine größere Endgruppe handeln, die eine oder mehrere Gruppen X^1 bzw. X^2 umfasst. Falls mehrere Gruppen X^1 oder X^2 vorhanden sind, umfasst die Endgruppe X bevorzugt entweder nur X^1 oder nur X^2 -Gruppen. Es ist jedoch für Spezialanwendungen auch nicht ausgeschlossen, dass sowohl X^1 als auch X^2 in einer Endgruppe vorhanden sind. Bevorzugt sind in einer Endgruppe 1 bis 3 Gruppen X^1 bzw. X^2 vorhanden.

10 Beispiele geeigneter Endgruppen X, die mehrere Gruppen X^1 bzw. X^2 aufweisen, umfassen insbesondere Gruppen, die sich von mehrwertigen Carbonsäuren oder mehrwertigen Alkoholen ableiten. Beispielsweise kann es sich um von Malonsäure, Citronensäure, Apfelsäure, Maleinsäure oder Fumarsäure abgeleitete Reste handeln. Beispiele mehrwertiger Alkohole umfassen Glykol, Glycerin oder Pentaerythrol. Die Alkohole können auch phosphatiert werden und somit
15 Gruppen X mit mehreren Phosphorsäure- oder Phosphonsäureresten erhalten werden.

Die Endgruppe X ist mit der hydrophoben Gruppe Y verbunden. Bei Y handelt es sich um eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 5 bis 60 C-Atomen, welche im wesentlichen gleichartige, linear miteinander verknüpfte Einheiten umfasst. Die Gruppe Y ist bevorzugt aliphatisch und gesättigt, sie kann jedoch auch aromatische Einheiten umfassen. Im wesentlichen gleichartig soll bedeuten, dass zum Aufbau der Gruppe im Regelfalle mindestens 90% gleichartiger Einheiten verwendet werden. Bevorzugt wird die Gruppe aus ausschließlich gleichartigen Einheiten gebildet. Die Einheiten können unverzweigt sei oder Verzweigungen aufweisen. Falls Verzweigungen vorhanden sind, handelt es sich bevorzugt um CH_3 -Gruppen. Bevorzugt handelt es sich bei den linear verknüpften Einheiten, die die Gruppe Y bilden, um Methylen-Einheiten $-CH_2-$, Propylen-Einheiten $-CH_2-CH(CH_3)-$ oder Isobutylen-Einheiten $-CH_2-C(CH_3)_2-$.
25

Besonders bevorzugt handelt es sich bei Y um eine lineare Alkylkette mit 8 bis 20 C-Atomen, ganz besonders bevorzugt mit 9 bis 15 C-Atomen.

Falls es sich bei der Gruppe Y um eine Polyisobutylen-Gruppe handelt, weist diese bevorzugt eine mittlere molare Masse M_n von 150 bis 750 g/mol, besonders bevorzugt von 400 bis 600 g/mol auf. Polyisobutylen-Einheiten können insbesondere auch noch eine aromatische Einheit umfassen.
30

Die verknüpfende Gruppe L verbindet die hydrophobe Gruppe Y mit der oder den hydrophilen Gruppen W. Für den Fall, dass $n=1$ ist, handelt es sich bei der verknüpfenden Gruppe um L^1 , bei $n=2$ um L^2 und bei $n=3$ um L^3 .

35 Bei L^1 handelt es sich um eine linear verknüpfende Gruppe, ausgewählt aus der Gruppe von S, $-S-S-$, $-CO-O-$, $-O-CO-$, $-CO-NR^1-$, $-NR^1-CO-$, $-O-CO-NR^1-$, $-NR^1-CO-O-$, $-NR^1-CO-NR^1-$ oder –

NR¹-. Bevorzugt handelt es sich bei der verknüpfenden Gruppe um -CO-O-, -O-CO-, -CO-NR¹-, -NR¹-CO-, -O-CO-NR¹-, -NR¹-CO-O- oder -NR¹-CO-NR¹- und ganz besonders bevorzugt um -CO-NR¹-. Für den Fall, dass es sich bei L¹ um -CO-O- handelt, ist -COOH als Endgruppe X ausgeschlossen.

- 5 Bei R¹ und R^{1'} handelt es sich unabhängig voneinander um H oder eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe, die optional auch noch weitere Substituenten umfassen kann. Bevorzugt handelt es sich bei R¹ um H oder C₁ bis C₄-Alkyl und ganz besonders bevorzugt um H oder Methyl.

- 10 Die Gruppe L² weist eine Verzweigung auf. Mit ihr wird eine hydrophobe Gruppe Y mit zwei hydrophilen Gruppen W verknüpft. Bei eigentlicher Verzweigung handelt es sich bevorzugt um ein N-Atom, welches 2 hydrophile Gruppen W bindet, während die dritte Bindung direkt oder indirekt mit Y verbunden ist. Bei der verzweigenden Gruppe L² handelt es sich bevorzugt um eine Gruppe ausgewählt aus der Gruppe von -N<, -NR¹-CR^{1'}<, -CO-N<, -NR¹-CO-N< oder -CO-NR¹-CR^{1'}<, wobei R¹ und R^{1'} die oben angegebene Bedeutung haben. Besonders bevorzugt handelt es sich bei L² um -CO-N< oder CO-NR¹-CR^{1'}<.
- 15

- Die Gruppe L³ ist ebenfalls verzweigend. Mit ihr wird eine hydrophobe Gruppe Y mit drei hydrophilen Gruppen W verknüpft. Bei der eigentlichen Verzweigung handelt es sich bevorzugt um ein C-Atom, welches 3 hydrophile Gruppe W bindet, während die vierte Bindung direkt oder indirekt mit einem Heteroatom, insbesondere O oder N verbunden ist, welches seinerseits mit Y verbunden ist. Bei der verzweigenden Gruppe L³ handelt es sich bevorzugt um eine Gruppe ausgewählt aus der Gruppe von -NR¹-C≡, -NR¹-CH₂-C≡, -O-C≡, -O-CH₂-C≡, -CO-NR¹-CH₂-C≡, -CO-NR¹-C≡, -CO-NR¹-CH₂-C≡, -CO-O-C≡ oder -CO-O-CH₂-C≡. Besonders bevorzugt handelt es sich bei L³ um -CO-NR¹-C≡, -CO-NR¹-CH₂-C≡, -CO-O-C≡ oder -CO-O-CH₂-C≡ und ganz besonders bevorzugt um -CO-NR¹-C≡ (Anm.: Das Zeichen „≡“ steht hier für 3 Einfachbindungen).
- 20
- 25

- Die hydrophile Gruppe W wird vom Fachmann je nach dem Grad der gewünschten Hydrophilie ausgewählt. Es handelt sich insbesondere um Gruppen, die neben C-Atomen O- und/oder N-Atome umfassen, beispielsweise als Alkohol-, Ether oder Aminogruppen. Bevorzugt handelt es sich bei der Gruppe W um eine C₂- bis C₄-Alkoxyateinheiten umfassende Gruppe. Durch die Auswahl von Art und Anzahl der Alkoxyateinheiten können vom Fachmann die je nach der vorgesehenen Verwendung jeweils gewünschten Eigenschaften der Gruppe W bestimmt werden.
- 30

- Bevorzugt umfassen die erfindungsgemäßen Verbindungen 1 bis 10 Alkoxyateinheiten, besonders bevorzugt 1 bis 5 Alkoxyateinheiten. Es ist dem Fachmann bekannt, dass derartige Alkoxygruppen beispielsweise durch Oxalkylierung oder ausgehend von technischen Polyglykolen erhältlich sind. Die genannten Werte stehen somit für die durchschnittliche Anzahl von Einhei-
- 35

ten, wobei der Durchschnittswert selbstverständlich nicht eine natürliche Zahl sein muss, sondern auch eine beliebige rationale Zahl sein kann.

Bevorzugt handelt es sich bei den hydrophilen Gruppen W um überwiegend Ethoxylateinheiten umfassende Gruppen. Es ist dem Fachmann bekannt, dass man zur Feinsteuerung der Eigenschaften derartiger Gruppen geringe Mengen von Propoxylat- oder Butoxylateinheiten einsetzen kann.

Bei der mit W verbundenen Endgruppe Z kann es sich um eine reaktive Endgruppe Z^1 oder um eine nicht reaktive Endgruppe Z^2 handeln. Reaktiv im Sinne dieser Erfindung bedeutet, dass die Gruppe Z^1 Bindungen mit solchen Reaktionspartnern bilden kann, die typischerweise in Beschichtungen oder Lacken verwendet werden. Bei der reaktiven Gruppe Z^1 handelt es sich insbesondere um eine Gruppe, ausgewählt aus der Gruppe von $-OH$, $-SH$, $-NH_2$, $-NHR^6$, $-CN$, $-NCO$, Epoxy, $-CH=CH_2$, $-O-CO-CR^7=CH_2$, $-NR^6-CO-CR^7=CH_2$ oder $-COOH$. Eine Gruppe Z^1 kann optional auch mehrere dieser Gruppen umfassen. Bei R^6 handelt es sich üblicherweise um H oder eine geradkettige oder verzweigte C_1 bis C_6 -Alkylgruppe und bei R^7 um H oder CH_3 . Bevorzugt handelt es sich bei Z^1 um OH , $-SH$, $-NH_2$, $-NHR^6$ oder $-COOH$ und ganz besonders bevorzugt um $-OH$ oder $-CH=CH_2$.

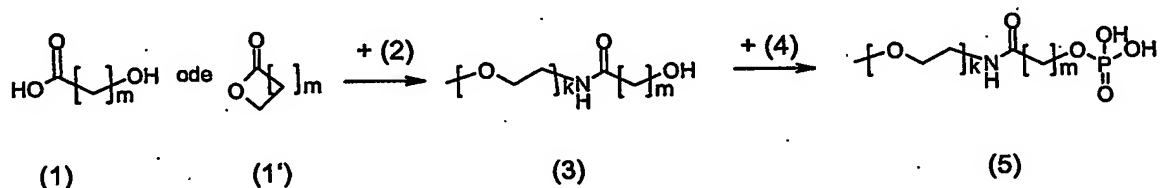
Bei nicht reaktiven Gruppen Z^2 handelt es sich insbesondere um Gruppen, die weder acide H-Atome noch ethylenisch ungesättigte Gruppen oder additionsfähige Gruppen aufweisen. Bei nicht reaktiven Gruppen handelt es sich insbesondere um H-Atome, Alkylgruppen oder Gruppen, bei denen acide H-Atome durch Alkylgruppen substituiert sind, wie beispielsweise Ethergruppen, Carbonsäureestergruppen, tertiäre Aminogruppen oder alkylierte Carbonsäureamide. Bevorzugt handelt es sich bei der nicht reaktiven Gruppe Z^2 um eine Gruppe ausgewählt aus der Gruppe von $-H$, $-OR^8$, $-NR^8R^9$, $-COOR^8$ oder $-CONR^8R^9$. Bei R^8 und R^9 handelt es sich unabhängig voneinander um geradkettige oder verzweigte C_1 bis C_6 -Alkylreste, bevorzugt um Methyl- oder Ethylgruppen.

Besonders gut zur Behandlung von Metalloberflächen geeignete Verbindungen weisen Phosphat- oder Phosphonatgruppen als Endgruppe X^1 , eine lineare C_8 - bis C_{20} -Alkylgruppe als Gruppe Y, eine Carbonsäureamidgruppe $-CO-NH-$ oder eine Carbonsäureestergruppe $-CO-O-$ als verknüpfende Gruppe L^1 , eine 1 bis 5 Ethoxygruppen umfassende hydrophile Gruppe W sowie H oder OCH_3 als Endgruppe Z^2 auf.

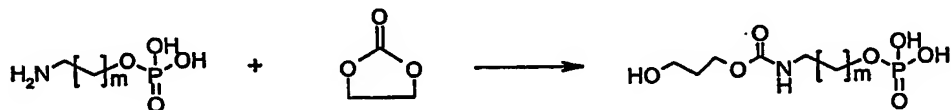
Für die erfindungsgemäßen Verbindungen stehen je nach Art der gewünschten Endgruppen und der verknüpfenden Gruppe mehrere Synthesewege zur Verfügung.

Geeignete Ausgangsmaterialien für die erfindungsgemäßen Verbindungen sind α,ω -bifunktionelle Verbindungen der allgemeinen Formel $\alpha-Y-\omega$. Die beiden funktionellen Gruppen sind durch die Kohlenwasserstoff Gruppe Y verbunden, wobei Y die oben

- definierte Bedeutung hat. Die beiden funktionellen Gruppen können gleich oder verschieden sein. Eine der beiden funktionellen Gruppen bildet die Endgruppe X oder kann zur Bildung der Endgruppe verwendet werden. Die andere funktionelle Gruppe bildet die verknüpfende Gruppe L oder kann zur Bildung der verknüpfenden Gruppe verwendet werden. Bei den bifunktionellen Verbindungen kann es sich beispielsweise um ω -Carboxyalkyl-1-ene, ω -Hydroxyalkyl-1-ene oder ω -Hydroxycarbonsäuren bzw. deren cyclische Ester handeln. Beispiele geeigneter Ausgangsverbindungen umfassen ω -Dec-1-ensäure oder ω -Undec-1-ensäure, 9-Hydroxynonansäure oder ϵ -Caprolacton.
- ω -Hydroxycarbonsäuren (1) oder deren cyclische Ester (1') können beispielsweise mit Methyl-poly-ethylenglykolaminen (2) gemäß dem folgenden Schema umgesetzt werden.



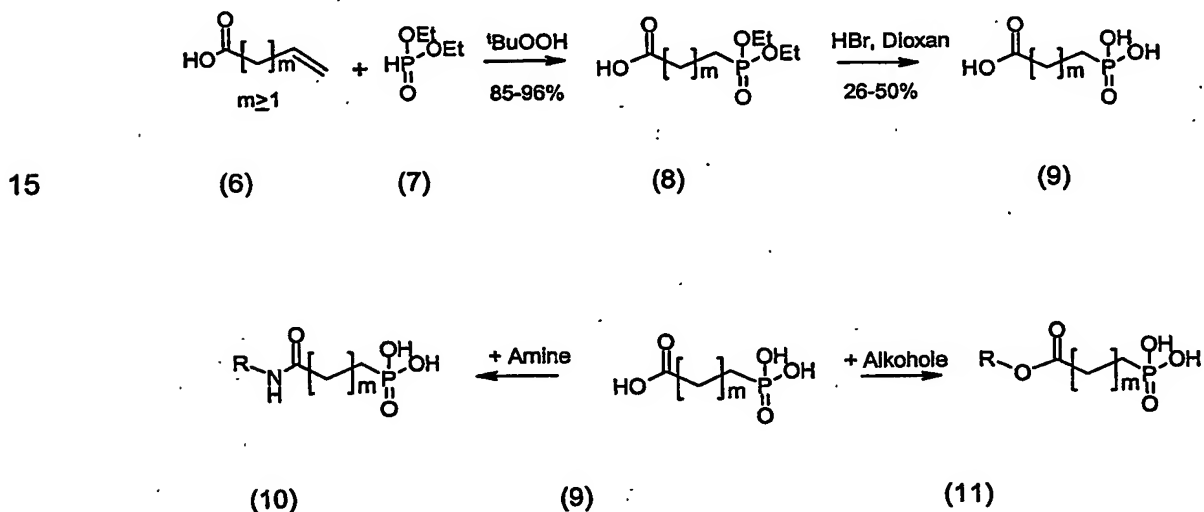
- Durch Umsetzung der Hydroxycarbonsäure (1) mit Methyl-poly-ethylenglykolaminen (2) entsteht ein Carbonsäureamid (3). Die Hydroxygruppe des Carbonsäureamids kann beispielsweise mit Polyphosphorsäure (4) umgesetzt werden. Hierdurch entsteht die erfindungsgemäße Verbindung (5), welche eine Phosphorsäuregruppe als Gruppe X¹ aufweist und eine Carbonsäureamidgruppe als verknüpfende Gruppe L¹. Die OH-Gruppe kann auch zur Anbindung von anderen sauren Gruppen X¹ oder Si-haltigen Gruppen X² genutzt werden.
- Durch Umsetzung von ω -Phosphatoalkylaminen mit Ethylencarbonat lassen sich Verbindungen erhalten, welche eine Phosphorsäuregruppe als Gruppe X¹ und eine Urethangruppe als verknüpfende Gruppe L¹ aufweisen, wie im folgenden Schema gezeigt



- Verbindungen mit verzweigenden Gruppen L² oder L³ können erhalten werden, indem man im obigen Syntheschema anstelle Methyl-poly-ethylenglykolaminen (2) andere Verbindungen (2') einsetzt, die Verzweigungen aufweisen. Beispiele umfassen Amine der allgemeinen Formel HN[(CH₂-CH₂-O)_kR⁸]₂ oder H₂N-C-[CH₂O-(CH₂-CH₂-O)_kR⁸]₃, wobei R⁸ die eingangs erwähnte Bedeutung hat. Die Arme der genannten Verbindungen können gleich oder verschieden sein.

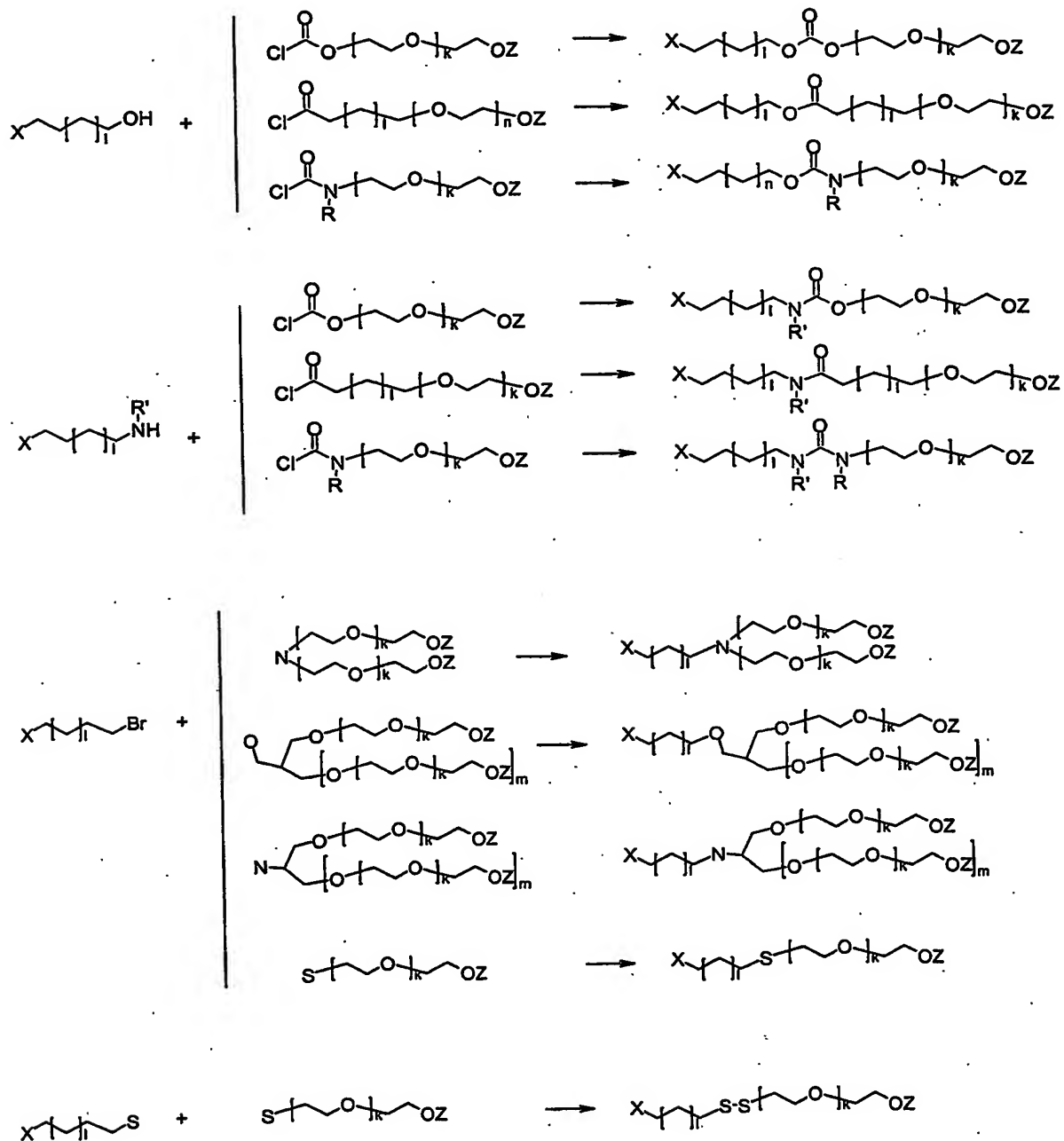
- Setzt man anstelle der Polyethylenglykolamine (2) Alkohole (2'') ein, erhält man Verbindungen, die eine Estergruppe als verknüpfende Gruppe aufweisen. Geeignete Alkohole sind insbesondere Oligo- oder Polyethylenglykol bzw. Derivate davon, wie Monoether, oder Verbindungen die mehr als eine Oligo- oder Polyethylenglykolgruppe oder Derivate aufweisen. Als Beispiele seien
- 5 Verbindungen der allgemeinen Formel $\text{HO-CH}[\text{CH}_2\text{O}-(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O})_k\text{R}^8]_2$ oder $\text{HO-C}[\text{CH}_2\text{O}-(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O})_k\text{R}^8]_3$ genannt.

- Zur Synthese von Verbindungen mit Phosphonsäureendgruppen können bevorzugt bifunktionelle Verbindungen $\alpha\text{-Y-}\omega$ eingesetzt werden, die eine olefinische Gruppe aufweisen. Beispiele umfassen ω -Carboxyalkyl-1-ene oder ω -Hydroxyalkyl-1-ene. An derartige olefinische Gruppen
- 10 lassen sich nach einem radikalischen Mechanismus Dialkylphosphite anknüpfen, wie beispielsweise von Nifant'ev et al. Russian Journal of General Chemistry, 63, 8, Part 1, 1993, 1201 – 1205 beschrieben. Die Phosphonsäureestergruppe lässt sich anschließend mit geeigneten Säuren hydrolysieren. Dies ist im folgenden Syntheschema beispielhaft erläutert:



- Ein ω -Carboxyalkyl-1-en (6) wird zunächst mit einem Dialkylphosphonsäureester (7) zu dem ω -Carboxyalkyl-1-phosphonsäureester (8) umgesetzt, welcher zu der ω -Carboxyalkyl-1-phosphonsäure (9) hydrolysiert wird. An die Carbonsäurefunktion können anschließend die hydrophile Gruppe W und die Endgruppe Z angehängt werden, beispielsweise durch Umsetzung mit Ethylenglykol, Diethylenglykol, Oligo-/Polyethylenglykolen, Alkyl-poly-ethylenglykolen, Polyethylenglykolaminen oder Alkyl-poly-ethylenglykolaminen, sowie der oben erwähnten verzweigenden Alkoholen und Aminen. Je nach Art der eingesetzten Verbindung entstehen Verbindungen mit einer Carbonsäureamidgruppe (10) oder einer Carbonsäureestergruppe (11) als verknüpfender Gruppe.
- 25

Weitere Synthesevarianten für erfindungsgemäßen Verbindungen sind im Folgenden schematisch zusammengestellt:



Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich insbesondere zur Verwendung als Korrosionsinhibitoren. Sie können zu diesem Zwecke Produkten, wie beispielsweise flüssigen Mischungen zugesetzt werden, die im Kontakt mit Metallen Korrosion verursachen oder beschleunigen.

nigen würden. Als Beispiele seien Farben, Lacke oder Reinigungsmittel genannt. Sie können aber auch in speziellen Korrosionsschutzformulierungen eingesetzt werden.

Sie eignen sich weiterhin zur Beschichtung oder als Hilfsmittel zur Beschichtung von Substraten aller Art, wie beispielsweise Metallen, Kunststoffen, keramischen Werkstoffen, Glas oder deren

5 Verbundwerkstoffen.

Sie können auch als Haftvermittler eingesetzt werden. Sie eignen sich hier insbesondere zum Zusammenfügen verschiedenartiger Materialien zu Verbunden. Hierzu können die beiden Endgruppen X und Z zur guten Haftung mit jeweils einem der Materialien angepasst werden, um einen guten Verbund zu erhalten. Beispielsweise können Verbunde aus Metallfolien und Kunststofffolien erhalten werden. Derartige Verbunde werden insbesondere zur Herstellung von Verpackungsmaterialien verwendet.

10

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können weiterhin ganz besonders vorteilhaft zur Herstellung von monomolekularen Schichten auf metallischen Oberflächen verwendet werden. Hierzu werden bevorzugt Verbindungen eingesetzt, die eine linear verknüpfende Gruppe L¹ aufweisen.

15

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können insbesondere zum Behandeln von Metallen oder Metalloberflächen verwendet werden. Unter Behandlung sind sowohl solche Operationen zu verstehen, nach deren Durchführung die erfindungsgemäßen Verbindungen temporär oder permanent auf der Oberfläche verbleiben sowie solche, bei denen keine Verbindungen auf der

20

Oberfläche verbleiben. Beispiele umfassen die Verwendung als Haftvermittler, Korrosionsinhibitor, Grundiermittel, Passivierungsmittel oder Konversionsschichtbildner.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können zur Behandlung von Metallen als solche in Substanz eingesetzt werden. Beispielsweise können sie auf eine metallische Oberfläche gesprüht oder gegossen werden.

25

Bevorzugt werden zur Behandlung von Metalloberflächen aber Zubereitungen eingesetzt, die mindestens eine der erfindungsgemäßen Verbindungen umfassen. Im Regelfalle umfassen die erfindungsgemäßen Zubereitungen eine oder mehrere der erfindungsgemäßen Verbindungen, ein geeignetes Lösemittel sowie optional weitere Komponenten.

30

Geeignete Lösemittel sind solche Lösemittel oder Lösemittelgemische, welche in der Lage sind, die erfindungsgemäßen Verbindungen zu lösen, zu dispergieren, zu suspendieren oder zu emulgieren. Es kann sich dabei um organische Lösemittel oder um Wasser handeln. Selbstverständlich können auch Gemische verschiedener organischer Lösemittel oder Gemische organischer Lösemittel mit Wasser eingesetzt werden. Der Fachmann trifft unter den prinzipiell möglichen Lösemitteln je nach dem gewünschten Verwendungszweck und nach der Art der eingesetzten erfindungsgemäßen Verbindung eine geeignete Auswahl. Es ist für den Fachmann

35

selbstverständlich, bei Verbindungen, die eine Endgruppe X^2 aufweisen, nur solche Lösemittelgemische einzusetzen, die keine vorzeitige Hydrolyse der Endgruppe bewirken.

Beispiele organischer Lösemittel umfassen Kohlenwasserstoffe wie Toluol, Xylol oder Gemische, wie sie z.B. bei der Raffination von Rohöl erhalten werden und z.B. als Petroleumbenzin, Kerosin, Solvesso® oder Risella® kommerziell erhältlich sind, Ether wie THF oder Polyether wie Polyethylenglykol, Etheralkohole wie Butylglykol, Hexylglykol, Etherglykolacetate wie Butylglykolacetat, Ketone wie Aceton, Alkohole wie Methanol, Ethanol oder Propanol. Es können auch ethoxylierte ein- oder mehrwertige Alkohole eingesetzt werden, insbesondere von C_4 bis C_8 -Alkoholen abgeleitete Produkte.

10 Bevorzugt sind Zubereitungen, die Wasser oder ein überwiegend wässriges Lösemittelgemisch umfassen. Darunter sollen solche Gemische verstanden werden, die zumindest 50 Gew. %, bevorzugt mindestens 65 Gew. % und besonders bevorzugt mindestens 80 Gew. % Wasser umfassen. Weitere Komponenten sind mit Wasser mischbare Lösemittel. Beispiele umfassen Monoalkohole wie Methanol, Ethanol oder Propanol, höhere Alkohole wie Ethylenglykol oder
15 Polyetherpolyole und Etheralkohole wie Butylglykol oder Methoxypropanol oder ethoxylierte C_4 – C_8 -Alkohole.

Besonders bevorzugt sind Zubereitungen, die Wasser als Lösemittel umfassen. Der pH-Wert einer wässrigen Lösung wird vom Fachmann je nach der Art der gewünschten Anmeldung bestimmt. Es können selbstverständlich auch Puffersysteme eingesetzt werden, um den pH-
20 Wert auf einen bestimmten Wert zu fixieren.

Die Menge der im Lösemittel gelösten, dispergierten, suspendierten oder emulgierten erfindungsgemäßen Verbindungen wird vom Fachmann je nach der Art des Derivates und nach der gewünschten Anwendung bestimmt. Im Regelfalle beträgt die Menge aber zwischen 0,1 bis 100 g/l, bevorzugt 0,5 bis 50 g/l und besonders bevorzugt 1 bis 20 g/l, ohne dass die Erfindung
25 darauf beschränkt sein soll. Diese Angaben beziehen sich auf eine einsatzfertige Zubereitung. Selbstverständlich können auch Konzentrate gefertigt werden, die erst vor dem eigentlichen Einsatz vor Ort auf die gewünschte Konzentration verdünnt werden.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können darüber hinaus noch weitere Komponenten umfassen.

30 Art und Menge der erfindungsgemäßen Verbindungen $X-Y-L-(W-Z)_n$ in der Zubereitung werden vom Fachmann je nach der gewünschten Anwendung gewählt. Es kann nur eine einzige der Verbindungen gewählt werden oder es können zwei oder mehrere voneinander verschiedene Verbindungen ausgewählt werden.

Die für die gewünschte Anwendung gewünschten Eigenschaften können insbesondere durch
35 die Art der Endgruppen X und Z, Art und Länge der Kohlenwasserstoffgruppe Y sowie Art und Länge der hydrophilen Gruppe W bestimmt werden. Gewünschte Eigenschaften lassen sich auf

diese Art und Weise nahezu stufenlos einstellen. Weiterhin können die Eigenschaften selbstverständlich durch Verwendung einer Mischung mehrerer erfindungsgemäßer Verbindungen sowie weiterer Komponenten gesteuert werden.

Bei weiteren Komponenten kann es sich um geeignete polymere Bindemittel handeln. Die Art und Menge des Bindemittels richten sich nach der gewünschten Anwendung.

Polymere enthaltende Formulierungen eignen sich insbesondere zum Überlackieren.

Weiterhin können Dispergierhilfsmittel, Emulgiermittel oder oberflächenaktive Verbindungen eingesetzt werden. Beispiele umfassen kationische, anionische, zwitterionische oder nicht-ionische Tenside, wie beispielsweise Alkylalkoxylate mit Ethylen- und/oder Propylenoxideinheiten. Die Zubereitungen können auch noch weitere Korrosionsinhibitoren umfassen, wie beispielsweise Butindiol, Benzotriazol, Aldehyde, Amincarboxylate oder geeignete Phosphorsäureester.

Es können auch feine Metallpartikel in Zubereitungen eingesetzt werden. Bevorzugt als Metallpartikel sind insbesondere Lamellen aus Al und / oder Zn. Derartige Lamellen enthaltende Zubereitungen können auch als korrosionsverhindernde Überzüge verwendet werden.

Zur Illustration der Feineinstellung von Anwendungseigenschaften seien folgende Ausführungsformen der Erfindung beispielhaft genannt, ohne dass die Erfindung darauf beschränkt sein soll.

Eine Verbindung, die nur eine einzige Ethoxygruppe als hydrophile Gruppe W sowie eine $-OCH_3$ -Gruppe als Endgruppe Z^2 aufweist, kann beispielsweise noch zur Hydrophobierung einer Aluminium-Oberfläche verwendet werden. Verlängert man die hydrophile Gruppe W durch weitere Ethoxygruppen, so nimmt der hydrophile Charakter der Oberfläche immer mehr zu. Eine Verbindung, die sich von der genannten nur dadurch unterscheidet, dass sie drei Ethoxygruppen aufweist anstelle von einer, kann bereits zur Hydrophilierung von Aluminiumoberflächen verwendet werden.

Von besonderem Vorteil können Zubereitungen eingesetzt werden, die mindestens eine Verbindung mit reaktiver Endgruppe Z^1 im Gemisch mit mindestens einer Verbindung mit nicht reaktiver Endgruppe Z^2 umfassen. Je nach dem Verhältnis von Z^1 und Z^2 lässt sich beispielsweise die Haftfestigkeit von Verbunden gezielt einstellen.

Es können auch vorteilhaft Zubereitungen eingesetzt werden, die sowohl erfindungsgemäße Verbindungen wie die in WO 98/29580 beschriebenen Verbindungen XYZ, bei der zwei Endgruppen X und Z die durch eine einzige hydrophobe Gruppe Y voneinander getrennt sind, als zusätzliche Komponenten umfassen. Durch Mischung mit den erfindungsgemäßen Verbindungen können besonders elegant die Eigenschaften der Beschichtung variiert werden. Beispielsweise können die erfindungsgemäßen Verbindungen für eine gewünschte Hydrophilierung der Oberfläche sorgen, während die Verbindungen XYZ für die Anbindung einer zweiten Lackschicht sorgen.

Erfindungsgemäß können die Verbindungen und/oder die Zubereitungen der Verbindungen zur oberflächlichen Behandlung von Metallen aller Art eingesetzt werden. Selbstverständlich kann es sich dabei auch um Legierungen verschiedener Metalle handeln. Bei der Oberfläche kann es sich um weitgehend ebene Oberflächen, also beispielsweise die Oberfläche von Blechen, Folien, Coils und dergleichen handeln. Es kann sich aber auch um die Oberfläche beliebig geformter Körper handeln. Dies beinhaltet auch die Oberflächen sehr feiner Partikel, beispielsweise von Metallpulvern, Metallplättchen oder Metallpigmenten. Es kann sich auch um die Oberfläche von mit metallischen Schichten beschichteten Materialien handeln.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen und/oder Zubereitungen können selbstverständlich auch zur Behandlung der Innenflächen von Hohlräumen verwendet werden. Beispiele umfassen die Verwendung als Kühlerschutzmittel, in Wärmetauscherkreisläufen oder in Heizungen.

Bevorzugt handelt es sich bei dem zu behandelnden Metall um eines oder mehrere ausgewählt aus der Gruppe von Zink, Aluminium, Magnesium, Chrom, Eisen, Nickel, Zinn oder Legierungen dieser Metalle untereinander oder mit anderen Metallen. Besonders geeignet sind die erfindungsgemäßen Verbindungen bzw. Formulierungen zu Behandlung von Zn und/oder Aluminium sowie von Stählen bzw. Edelstählen.

Bei der erfindungsgemäßen Verwendung zur Behandlung von Metalloberflächen wird eine Metalloberfläche mit der erfindungsgemäßen Zubereitung in Kontakt gebracht, beispielsweise durch Sprühen, Tauchen, Lackieren oder Aufwalzen. Nach einem Tauchprozess kann man zum Entfernen überschüssiger Behandlungslösung das Werkstück abtropfen lassen; bei Blechen, Metallfolien oder dergleichen lässt sich überschüssige Behandlungslösung aber beispielsweise auch abquetschen.

Sofern eine temporäre oder dauerhafte Beschichtung erwünscht ist, wird anschließend das Lösemittel entfernt, beispielsweise durch Erhöhung der Temperatur.

Es kann sich dabei um sogenannte „No-rinse“ Prozesse handeln, bei der die Behandlungslösung unmittelbar nach dem Aufbringen ohne Abspülen direkt in einem Trockenofen eingetrocknet wird. Selbstverständlich kann die Behandlung aber auch Spülschritte vor dem Entfernen des Lösemittels, Spülschritte danach sowie weitere Nachbehandlungsschritte umfassen.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich weiterhin ganz besonders zum Herstellen von Verbunden, welche mindestens eine metallische Schicht, eine Schicht (A), die mindestens eine der erfindungsgemäßen Verbindungen umfasst sowie mindestens eine zweite Schicht (B) umfassen. Bevorzugt werden Verbindungen eingesetzt, die über eine reaktive Gruppe Z^1 verfügen, so dass weitere Schichten auch reaktiv angekoppelt werden können. Schicht (A) ist zwischen der Metallschicht und Schicht (B) angeordnet. In einer besonderen Ausführungsform handelt es sich bei Schicht (A) um eine monomolekulare Schicht. Bei der zweiten Schicht (B) kann es sich beispielsweise um eine Lackschicht handeln. Der Verbund kann selbstverständlich noch weitere Schichten umfassen. Beispielsweise kann die Metallschicht noch mit einer Vorbe-

handlungsschicht versehen sein. Selbstverständlich kann die metallische Schicht auch auf beiden Seiten mit einer Schicht (A) beschichtet werden. Die erfindungsgemäßen Verbunde weisen eine ausgezeichnete Haftung zwischen der Metallschicht und Schicht (B) auf.

- 5 Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher illustrieren:

Herstellung der Ausgangsmaterialien:

9-Hydroxynonansäure

- 10 9-Hydroxynonansäure wurde wie von W. Youchu, L. Fuchu, *Synthetic Communications* 1994, 24(9), 1265-1269 beschrieben durch Ozonierung von ungesättigten Fettsäuren und Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erhalten. Da die Zusammensetzung eines Naturproduktes wie Ölsäure nicht einheitlich ist, erhält man häufig (je nach eingesetztem Edukt) Gemische als Produkt.

Methyldiglykolinamin

- 15 200 g Diethylen glykolmonomethylether (Fluka) wurden mit 700 ml THF und 100 g Katalysator H1/88 (BASF) in einem 2.5 l Rührautoklaven vorgelegt. Danach wird zweimal mit 5 bar Stickstoff inertisiert und anschließend 500 ml Ammoniak bei Raumtemperatur zugegeben. Man gibt anschließend Wasserstoff weiterhin bei Raumtemperatur bis zu einem Druck von 50 bar zu und
- 20 heizt unter Rühren auf 200 °C. Beim Erreichen von 200 °C wird der Druck durch Wasserstoffzugabe auf 270 bar erhöht.
- Anschließend rührte man bei 200 °C für 12 Stunden und ließ dann auf 30 °C abkühlen. Nach erneutem Aufheizen auf 40 °C rührte man bei offenem Autoklaven noch 1 h, spülte dann zweimal mit 10 bar Stickstoff und ließ wieder auf Raumtemperatur abkühlen.
- 25 Der Reaktionsauszug wird über einen Faltenfilter filtriert, dann gibt man einen Esslöffel Kieselgel und wenig Hyflow hinzu. Es wird einmal geschüttelt und nach 5 min erneut abfiltriert. Die klare farblose Lösung engt man am Rotationsverdampfer im Vakuum bis 50 °C ein. Das Produkt kann ohne weitere Aufreinigung in die folgenden Stufen eingesetzt werden.

Methyltriglykolamin

Es wurde wie beschrieben vorgegangen, nur wurden 200 g Triethylenglykolmonomethylether (Fluka) anstelle von Diethylenglykolmonomethylether eingesetzt.

5

Synthese der erfindungsgemäßen Verbindungen

I Verknüpfung des hydrophoben und des hydrophilen Molekülteiles

Beispiel 1: Amidierung von 9-Hydroxynonansäure mit Methylmonoglykolamin

24.1 g (0.1 mol) 9-Hydroxynonansäure (OH-Zahl: 79, Säurezahl: 233 mg KOH/g, Einsatz nach Säurezahl) und 0.5 g ortho-Phosphorsäure (85%) wurden vermischt und unter Stickstoff-Atmosphäre auf 100 °C erwärmt. 7.5 g (0.1 mol) Methylmonoglykolamin (Merck) wurden innerhalb von 15 min zugetropft und anschließend wurde auf 150 °C erwärmt. Entstehendes Reaktionswasser wurde unter Durchleiten von Stickstoff über eine Destillationsbrücke abgetrennt. Nach 36 h Reaktionszeit wurde auf Zimmertemperatur abkühlen lassen und der Reaktionsauszug ohne weitere Aufarbeitung in der nächsten Stufe verwendet.

20 Beispiel 2: Amidierung von 9-Hydroxynonansäure mit Methylbiglykolamin

Es wurde wie in Beispiel 1 vorgegangen, nur wurden 13,6 g (0,1 mol) Methylbiglykolamin anstelle von Methylmonoglykolamin als Ausgangsmaterial eingesetzt.

Beispiel 3: Amidierung von 9-Hydroxynonansäure mit Methyltriglykolamin

25 Es wurde wie in Beispiel 1 vorgegangen, nur wurden 16,2g (0,1 mol) Methyltriglykolamin anstelle von Methylmonoglykolamin als Ausgangsmaterial eingesetzt.

Beispiel 4: Amidierung von ϵ -Caprolacton mit Methylmonoglykolamin

22.8 g (0.2 mol) ϵ -Caprolacton (Fluka) und 0.5 g ortho-Phosphorsäure (85%) wurden vermischt und unter Rühren auf 100 °C erwärmt (Stickstoffatmosphäre). Dazu gab man

30

15.0 g (0.2 mol) Methylmonoglykolamin (Merck) innerhalb von 15 min. Man ließ noch 48 h bei 105 °C reagieren, dann auf Zimmertemperatur abkühlen und und der Reaktionsaustrag ohne weitere Aufarbeitung in der nächsten Stufe verwendet.

5 Beispiel 5: Amidierung von ϵ -Caprolacton mit Methylidiglykolamin

Es wurde wie in Beispiel 4 vorgegangen, nur wurden 27,2g (0,2 mol) Methylidiglykolamin anstelle von Methylmonoglykolamin als Ausgangsmaterial eingesetzt.

Beispiel 6: Amidierung von ϵ -Caprolacton mit Methyltriglykolamin

- 10 Es wurde wie in Beispiel 4 vorgegangen, nur wurden 32,5 g (0,2 mol) Methyltriglykolamin anstelle von Methylmonoglykolamin als Ausgangsmaterial eingesetzt.

II Anbindung der sauren Endgruppen X

Beispiel 7: Phosphatierung des Amids aus 9-Hydroxynonansäure und Methylmonoglykolamin

- 15 Das Produkt aus Beispiel 1 (20 g, 0.0671 mol) und 0.1 g Hypophosphorige Säure (50%) wurden unter Stickstoffatmosphäre im Reaktionskolben vorgelegt. Dazu gab man innerhalb von 15 min 9.7 g (0.0839 mol) Polyphosphorsäure (85%). Die Reaktionsmischung erwärmte sich während der Zugabe auf 50 °C. Nach Ende der Zugabe erwärmte man weiter auf 75 °C und rührte 20 h bei dieser Temperatur. Die Umsetzung wurde durch ^{31}P -NMR-Analytik verfolgt
- 20

Beispiel 8: Phosphatierung des Amids aus 9-Hydroxynonansäure und Methylidiglykolamin

Es wurde wie in Beispiel 7 vorgegangen, nur wurden das Produkt aus Beispiel 2 (30 g, 0.0836 mol) sowie 12.0 g (0.1045 mol) Polyphosphorsäure (85%) eingesetzt.

25

Beispiel 9: Phosphatierung des Amids aus 9-Hydroxynonansäure und Methyltriglykolamin

Es wurde wie in Beispiel 7 vorgegangen, nur wurden das Produkt aus Beispiel 3 (30 g, 0.078 mol) sowie 11.2 g (0.1045 mol) Polyphosphorsäure (85%) eingesetzt.

- 30 Beispiel 10: Phosphatierung des Amids aus ϵ -Caprolacton und Methylmonoglykolamin

Es wurde wie in Beispiel 7 vorgegangen, nur wurden das Produkt aus Beispiel 4 (30 g, 0.1586 mol) sowie 22.9 g (0.1983 mol) Polyphosphorsäure (85%) eingesetzt.

Beispiel 11: Phosphatierung des Amids aus ϵ -Caprolacton und Methylbiglykolinamin

- 5 Es wurde wie in Beispiel 7 vorgegangen, nur wurden das Produkt aus Beispiel 5 (30 g, 0.1085 mol) sowie 15.6 g (0.1983 mol) Polyphosphorsäure (85%) eingesetzt.

Beispiel 12: Phosphatierung des Amids aus ϵ -Caprolacton und Methyltriglykolinamin

- 10 Es wurde wie in Beispiel 7 vorgegangen, nur wurde das Produkt aus Beispiel 6 (30 g, 0.12 mol) sowie 17.3 g (0.15 mol) Polyphosphorsäure (85%) eingesetzt.

Anwendungsbeispiele

Beispiel 13: Hydrophobierung von Aluminium

- 15 Ein gestanztes, nicht weiter oberflächenbehandeltes Aluminiumplättchen wird in eine wässrige Lösung getaucht, die 0,1% eines 9-Methylmonoglykolamido-nonylphosphats und 5% Cumolsulfonat enthält. Nach 20 h wird das Plättchen herausgenommen und der Randwinkel von Wasser nach literaturbekannten Methoden bestimmt. Man findet einen Randwinkel von 75°. Eine unbehandelte Metalloberfläche hat einen Randwinkel
20 von ca. 60°.

Beispiel 14: Hydrophilierung von Aluminium

- Ein gestanztes, nicht weiter oberflächenbehandeltes Aluminiumplättchen wird in eine wässrige Lösung getaucht, die 0,1% eines 9-Methyltriglykolamido-nonylphosphats und
25 5% Emulan® HE50 (Solubilisator, BASF AG, Ludwigshafen) enthält. Nach 20 h wird das Plättchen herausgenommen und der Randwinkel von Wasser nach literaturbekannten Methoden bestimmt. Man findet einen Randwinkel von 10°. Eine unbehandelte Metalloberfläche hat einen Randwinkel von ca. 60°.

- 30 Beispiel 15: Verwendung zum Korrosionsschutz

Ein elektrochemisch verzinktes Stahlblech wurde gemäß der Vorgehensweise von Beispiel 13 mit 6-Methyldiglykolamido-hexylphosphat (ohne Cumolsulfonat) behandelt (Randwinkel < 20°) und wurde elektrochemisch charakterisiert. Es wurde eine statische und cyclische Elektrovoltammetrie durchgeführt. Eine Auswahl der gemessenen Kenndaten ist in Tabelle 1 dargestellt.

Kenngröße	Unbehandeltes Blech	Behandeltes Blech
Stat. Ruhepotenzial / mV	- 600	ca. - 640
Polarisationswiderstand / kΩ	Ca. 6	ca. 30
Cycl. Ruhepotenzial / mV	- 600	ca. - 700
Korrosionsstrom / $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	Ca. 2	ca. 0,3

5

Das Stahlblech wurde weiterhin mittels einem Salzsprühtest gemäß DIN 10289 auf Korrosionsbeständigkeit untersucht.

Die Prüfung erfolgte jeweils an drei Mustern und zwei unbehandelten Blechen zum Vergleich. Die Korrosionsbeständigkeit wurde mittels einer Skala von 10 (keine Korrosion) bis 1. (starke Korrosion) bewertet. Die Bewertungen erfolgten jeweils nach einer Testdauer von minimal 1 h bis zu 6 h und sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

10

Testdauer [h]	Blech Nr. 1 (behandelt)	Blech Nr. 2 (behandelt)	Blech Nr. 3 (behandelt)	Vergleich Nr. 1 (unbehandelt)	Vergleich Nr. 2 (unbehandelt)
1	10	10	10	1	1
2	9	9	10	0	0
3	9	9	10	0	0
4	5	5	10	0	0
5	4	4	10	0	0
6	2	2	10	0	0

Tabelle 2: Ergebnisse der Salzsprühtests

Patentansprüche

1. Verbindungen der allgemeinen Formel $X-Y-L-(W-Z)_n$, wobei n für 1, 2 oder 3 steht und X, Y, L, W und Z die folgende Bedeutung haben:

5 X: eine Endgruppe, die starke chemische und/oder physikalische Wechselwirkungen zu Metalloberflächen ausbilden kann, umfassend mindestens eine saure Gruppe X^1 oder Salze davon oder mindestens eine hydrolysierbare, Si-haltige Gruppe X^2 ,

Y: eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 5 bis 60 C-Atomen, welche im wesentlichen gleichartige, linear miteinander verknüpfte Einheiten umfasst,

10 L: eine verknüpfende Gruppe, wobei es sich bei n=1 um L^1 , bei n=2 um L^2 und bei n=3 um L^3 handelt, und L^1 , L^2 und L^3 die folgende Bedeutung haben:

L^1 : eine linear verknüpfende Gruppe, die eine hydrophobe Gruppe Y mit einer hydrophilen Gruppe W verbindet, ausgewählt aus der Gruppe von S, -S-S-, -CO-O-, -O-CO-, -CO-NR¹-, -NR¹-CO-, -O-CO-NR¹-, -NR¹-CO-O-, -NR¹-CO-NR¹- oder -NR¹-,

15 L^2 : eine verzweigende Gruppe, die eine hydrophobe Gruppe Y mit zwei hydrophilen Gruppen W verbindet, ausgewählt aus der Gruppe von -N<, -NR¹-CR^{1'}<, -CO-N<, -NR¹-CO-N<, -CO-NR¹-CR^{1'}<,

20 L^3 : eine verzweigende Gruppe, die eine hydrophobe Gruppe Y mit drei hydrophilen Gruppen W verbindet, ausgewählt aus der Gruppe von -NR¹-C≡, -NR¹-CH₂-C≡, -O-C≡, -O-CH₂-C≡, -CO-NR¹-CH₂-C≡, -CO-NR¹-C≡, -CO-NR¹-CH₂-C≡, -CO-O-C≡ oder -CO-O-CH₂-C≡,

wobei R¹ und R^{1'} unabhängig voneinander jeweils für H oder C₁ bis C₄-Alkyl stehen,

W: eine hydrophile Gruppe, sowie

25 Z: eine Endgruppe, bei der es sich um eine reaktive Endgruppe Z^1 oder um eine nicht reaktive Endgruppe Z^2 handelt,

wobei für den Fall, dass es sich bei L^1 um -CO-O- handelt, -COOH als erste Endgruppe X ausgeschlossen ist.

2. Verbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der sauren Gruppe X^1 um mindestens eine ausgewählt aus der Gruppe von $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OSO}_3\text{H}$, $-\text{PO}(\text{OH})_2$, $-\text{PO}(\text{OH})(\text{OR}^2)$, $-\text{OPO}(\text{OH})_2$, $-\text{OPO}(\text{OH})(\text{OR}^2)$ und $-\text{CR}^3(\text{NH}_2)(\text{COOH})$ oder um Salze davon handelt, wobei R^2 für eine unverzweigte oder verzweigte, gegebenenfalls noch weitere Substituenten aufweisende C_1 bis C_8 -Alkylgruppe und R^3 für H, eine C_1 bis C_8 -Alkylgruppe oder die Reste natürlich vorkommender Aminosäuren steht.
3. Verbindungen gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der sauren Gruppe X^1 um mindestens eine ausgewählt aus der Gruppe $-\text{COOH}$, $-\text{PO}(\text{OH})_2$ oder $-\text{OPO}(\text{OH})_2$ oder um Salze davon handelt.
4. Verbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der hydrolysierbaren, Silicium-haltigen Gruppe X^2 um eine $-\text{SiR}^4_3$ -Gruppe handelt, wobei R^4 für Cl oder einen $-\text{OR}^5$ -Rest mit $\text{R}^5 = \text{C}_1$ bis C_8 -Alkyl steht.
5. Verbindungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der reaktiven Gruppe Z^1 um eine ausgewählt aus der Gruppe von $-\text{OH}$, $-\text{SH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}^6$, $-\text{CN}$, $-\text{NCO}$, Epoxy, $-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{O}-\text{CO}-\text{CR}^7=\text{CH}_2$, $-\text{NR}^6-\text{CO}-\text{CR}^7=\text{CH}_2$, $-\text{COOH}$ mit $\text{R}^6 = \text{H}$ oder C_1 bis C_8 -Alkyl und $\text{R}^7 = \text{H}$ oder CH_3 handelt.
6. Verbindungen gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei Z^1 um eine Gruppe ausgewählt aus der Gruppe von $-\text{OH}$, $-\text{SH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}^6$ oder $-\text{COOH}$ handelt.
7. Verbindungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der nicht reaktiven Gruppe Z^2 um eine ausgewählt aus der Gruppe von $-\text{H}$, $-\text{OR}^8$, $-\text{NR}^8\text{R}^9$, $-\text{COOR}^8$ oder $-\text{CONR}^8\text{R}^9$ handelt, wobei R^8 und R^9 unabhängig voneinander für C_1 bis C_8 -Alkyl stehen.
8. Verbindungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der verknüpfenden Gruppe L^1 um $-\text{CO}-\text{NR}^1$ - handelt.
9. Verbindungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den linear verknüpften Einheiten der Kohlenwasserstoffgruppe Y um Einheiten ausgewählt aus der Gruppe von $-\text{CH}_2$ - oder $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ oder $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ handelt.
10. Verbindungen gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass es bei Y um eine lineare Alkylkette 8 bis 20 C-Atomen handelt.
11. Verbindungen gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei Y um eine lineare Alkylkette mit 9 bis 15 C-Atomen handelt.

12. Verbindungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der hydrophilen Gruppe W um eine C₂ bis C₄-Alkoxyateinheiten umfassende Gruppe handelt.
13. Verbindungen gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die hydrophile Gruppe W 1 bis 10 Alkoxyateinheiten umfasst.
14. Verbindungen gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um 1 bis 5 Einheiten handelt.
15. Verbindungen gemäß einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um Ethoxyateinheiten handelt.
16. Verwendung von Verbindungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 15 als Korrosionsinhibitor.
17. Verwendung von Verbindungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 15 als Haftvermittler, Grundiermittel, Passivierungsmittel oder Konversionsschichtbildner.
18. Verwendung von Verbindungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 15 zum Behandeln von Metalloberflächen.
19. Verwendung gemäß Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Metall um eines oder mehrere ausgewählt aus der Gruppe von Zink, Aluminium, Magnesium, Chrom, Eisen, Nickel, Zinn oder Legierungen dieser Metalle untereinander oder mit anderen Metallen handelt.
20. Verwendung von Verbindungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 15 zur Herstellung monomolekularer Schichten auf metallischen Oberflächen.
21. Zubereitung zum Behandeln von Metalloberflächen, umfassend mindestens eine Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 15, ein Lösemittel oder Lösemittelgemisch sowie optional weitere Komponenten.
22. Zubereitung gemäß Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass die Zubereitung mindestens eine Verbindung mit reaktiver Endgruppe Z¹ mindestens eine Verbindung mit nicht reaktiver Endgruppe Z² umfasst.
23. Zubereitung gemäß Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung weiterhin Metallpartikel umfasst.

24. Zubereitung gemäß Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Metallpartikeln um Lamellen aus Al und/oder Zn handelt.
25. Verfahren zur Behandlung von Metalloberflächen, dadurch gekennzeichnet, dass man die Metalloberfläche mit einer Zubereitung gemäß einem der Ansprüche 21 bis 24 in Kontakt bringt.
26. Verbund umfassend mindestens eine metallische Schicht, eine Schicht (A), die mindestens eine Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 15 umfasst sowie eine zweite Schicht (B).
27. Verbund gemäß Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Schicht (A) um eine monomolekulare Schicht handelt.
28. Verbund gemäß Anspruch 26 oder 27, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der zweiten Schicht (B) um eine Lackschicht handelt.
29. Verbund gemäß einem der Ansprüche 26 bis 28, dadurch gekennzeichnet, dass der Verbund weiterhin eine Vorbehandlungsschicht umfasst, welche auf dem Metall aufgebracht ist.